



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 032 759⁽¹³⁾ C1
(51) МПК⁶ C 22 C 16/00

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 93011504/02, 04.03.1993

(46) Дата публикации: 10.04.1995

(56) Ссылки: 1. Авторское свидетельство СССР N 64815, C 22C 16/00, 1970.2. Патент США N 4649023, C 22C 16/00, 1987.

(71) Заявитель:
Всероссийский научно-исследовательский
институт неорганических материалов
им.А.А.Бочвара

(72) Изобретатель: Никулина А.В.,
Маркелов П.П., Маркелов В.А., Перегуд
М.М., Иванов А.Н., Шебалдов П.В., Лосицкий
А.Ф., Дубровский В.А., Бибилашвили
Ю.К., Котрехов В.А., Кузьменко Н.В.

(73) Патентообладатель:
Всероссийский научно-исследовательский
институт неорганических материалов
им.А.А.Бочвара

(54) МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ

(57) Реферат:

Материал на основе циркония предназначен для применения в качестве конструкционного материала активной зоны атомных реакторов. Материал на основе циркония содержит, мас. % : ниобий - 0,5 - 1,5; олово - 0,9 - 1,5; железо - 0,3 - 0,6; хром - 0,005 - 0,2; углерод - 0,005 - 0,04; кислород - 0,05 - 0,15, кремний - 0,005 - 0,15, цирконий - остальное, причем структура материала представляет собой металлическую матрицу, упрочненную оловосодержащими и железосодержащими

интерметаллидами с объемным содержанием суммы интерметаллидов $Zr(Fe, Nb)_2 + Zr(Fe, Cr, Nb) + (Zr, Nb)_3Fe$ не менее 60% от общего содержания железосодержащих интерметаллидов при расстоянии между ними $0,30 \pm 0,09 \pm 0,09 \pm 0,09$ мкм. Свойства сплава следующие: привес в воде автоклава при температуре 350°C, давлении 168 атм, за 3000 г - 50 - 80 мг/дм², деформация радиационного роста при флюенсе $5,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2} / E \geq 0,1 \text{ МЭВ/}$, - 0,25 - 0,75%. 2 табл.

RU 2 032 759 C1

RU 2 032 759 C1



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 032 759** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 22 C 16/00**

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 93011504/02, 04.03.1993

(46) Date of publication: 10.04.1995

(71) Applicant:
Vserossijskij nauchno-issledovatel'skij
institut neorganicheskikh materialov
im.A.A.Bochvara

(72) Inventor: Nikulina A.V.,
Markelov P.P., Markelov V.A., Peregud
M.M., Ivanov A.N., Shebaldov P.V., Lositskij
A.F., Dubrovskij V.A., Bibilashvili
Ju.K., Kotrekhev V.A., Kuz'menko N.V.

(73) Proprietor:
Vserossijskij nauchno-issledovatel'skij
institut neorganicheskikh materialov
im.A.A.Bochvara

(54) ZIRCONIUM-BASE MATERIAL

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy. SUBSTANCE:
zirconium-base material has, wt.-%: niobium
0.5-1.5; tin 0.9-1.5; iron 0.3-0.6; chrome
0.005-0.2; carbon 0.005-0.04; oxygen
0.05-0.15; silicon 0.005-0.15, and zirconium
- the rest. Structure of material is
metallic matrix strengthened by
tin-containing and iron-containing
intermetallids with volume content of total

intermetallids $Zr(Fe, Nb)_2 + Zr(Fe, Cr, Nb) + (Zr, Nb)_3Fe$ 60% (not less) of total content of
iron-containing intermetallids at the
distance between of their 0.30 ± 0.09 mcm.
Alloy properties: overweight at 350 C, under
pressure 168 atm above 3000 g - 50-80 mg/sq.
dm, deformation of radiation increase at
fluence $5.4 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-2}$ ($E \geq 0.1$ mev),
0.25-0.75%. EFFECT: enhanced quality of
material. 2 tbl

RU 2 032 759 C1

RU 2 032 759 C1

Изобретение относится к коррозионностойким сплавам на основе циркония, используемым в качестве конструкционных материалов активной зоны атомных реакторов.

К указанным сплавам предъявляется целый ряд требований по прочностным характеристикам, коррозионной стойкости в воде и в среде высокотемпературного водяного пара, по стойкости к наводороживанию, сопротивлению радиационному росту и ползучести. Сплавы должны обладать высокими технологическими характеристиками, поскольку предназначены для изготовления тонкостенных труб для оболочек твэлов, дистанционирующих решеток и других конструктивных элементов активной зоны.

Известен сплав на основе циркония, содержащий олово, ниобий, железо и неизбежные примеси [1]. Недостатком этого сплава является пониженная технологичность вследствие образования в структуре на ранних стадиях передела строчечного расположения крупных устойчивых интерметаллидов.

Известен сплав на основе циркония, способ его изготовления и способ получения изделий из него [2] включающий получение самого сплава из следующих ингредиентов, в мас. ниобий 0,5-2,0; олово 0,9-1,5; третий компонент из группы, которую составляют железо, хром, молибден, ванадий, медь, никель, вольфрам 0,09-0,11; и цирконий основа.

Изделия, изготовленные по известному способу, обладают недостаточно широким комплексом коррозионных свойств, в том числе недостаточно высоким сопротивлением нодулярной коррозии в кипящей воде. Однако в патенте не оговаривается состав интерметаллидной фазы, которая отвечает за общий уровень коррозионных свойств сплава. Пониженное содержание железа не позволяет получить определенное соотношение различных железосодержащих интерметаллидов, что снижает стабильность и уровень коррозионных свойств.

Целью изобретения является повышение коррозионной стойкости в воде, в том числе кипящей, (привес в воде при 350 °С и давлении 168 атм), повышение сопротивления радиационному росту и ползучести при облучении в процессе эксплуатации.

Предложенный сплав в отличие от прототипа обладает высокими прочностными характеристиками, коррозионной стойкостью в воде в условиях кипения, высоким сопротивлением радиационному росту и ползучести. Наиболее существенным отличием сплава от других известных циркониевых сплавов является то, что в процессе нейтронного облучения его структурно-фазовое состояние становится более равновесным, выделения вторых фаз сохраняют свое кристаллическое строение, а <с> компонента дислокационных петель практически не обнаруживается до флюенса $5,4 \times 10^{26} \text{ м}^{-2}$ ($E \geq 0,1 \text{ МэВ}$). Этими особенностями объясняются более высокая стойкость сплава к нодулярной коррозии при облучении в процессе эксплуатации в реакторах с кипящей водой и повышенное сопротивление радиационному росту и

ползучести.

В рамках изобретения предложен сплав на основе циркония, содержащий ниобий, олово, железо, хром, углерод, кислород, кремний и частицы второй фазы, равномерно распределенные в матрице сплава, отличающийся тем, что в качестве частиц второй фазы обязательно присутствуют интерметаллиды типа $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Nb})_2$ и/или $(\text{Zr}, \text{Al})_3\text{Fe}$ и/или $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Nb})$ и/или ZrFe_3 и Zr_4Sn и/или Zr_5Sn_3 , причем среднее расстояние между интерметаллидами, содержащими железо, не должно превышать 0,30-0,09 мкм, при следующем соотношении компонентов, мас. ниобий 0,5-1,5; олово 0,9-1,5; железо 0,3-0,6; хром 0,005-0,2; углерод 0,005-0,04; кислород 0,05-0,15; кремний 0,005-0,15; цирконий остальное, причем объемное содержание $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Nb})_2 + (\text{Zr}, \text{Nb})_3\text{Fe} + \text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Nb})$ должно составлять не менее 60% от общего содержания интерметаллидов, содержащих железо.

Отличием его от известных сплавов является дополнительное введение хрома, повышенное содержание железа и кремния, что способствует формированию в сплаве более мелкодисперсной и однородной структуры. Наличие в матрице интерметаллидов типа $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Nb})_2$ и/или $(\text{Zr}, \text{Nb})_3\text{Fe}$ и/или $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Nb})$ размерами не более 0,2 мкм, составляющих не менее 60% общего объема железосодержащих интерметаллидов со средним межчастичным расстоянием не более 0,30+0,09 мкм, обеспечивает сплаву более высокую общую коррозионную стойкость, включая повышенное сопротивление нодулярной коррозии. Пониженное содержание и отсутствие строчечных скоплений крупнее 0,4 мкм частиц фазы ZrFe_3 уже на ранних стадиях переработки слитка обеспечивает сплаву более высокую технологичность и повышенный запас вязкости в готовом изделии по сравнению с [1].

Наличие определенного качественного и количественного состава интерметаллидов и структуры обуславливается не только предложенным химическим составом, но и определенной обработкой, которые приводят к увеличению стабильности структуры и свойств при облучении в процессе эксплуатации.

Пример. Были выплавлены методом вакуумной плавки сплавы, содержащие компоненты в количествах, соответствующих граничным, средним и заграничным значениям. Указанные сплавы были подвергнуты полному переделу, имитирующему изготовление полуфабрикатов, а именно горячей деформации ковкой, β -закалке, прессованию в верхней части α -области, и далее холоднопрокатному переделу с промежуточными α -отжигами, что позволяет получить набор интерметаллидов определенного состава.

Изобретение иллюстрируется примерами, приведенными в табл.1,2. В табл.1 даны составы сплавов по изобретению, прототипу и аналогу. В табл.2 приведены характеристики этих образцов.

Сравнение характеристик предложенного и известного сплава (по прототипу)

показывает, что предложенный сплав обладает более высокими коррозионными характеристиками в воде при температуре 350°C и давлении 168 атм за 3000 ч и более низкой деформацией радиационного роста при флюенсе $5,4 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ ($E \geq 0,1 \text{ МЭВ}$), что объясняется высокой стабильностью при облучении в процессе эксплуатации.

Формула изобретения:

МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ, содержащий ниобий, олово, железо, хром, углерод, кислород, кремний, отличающийся тем, что, он содержит компоненты в следующем соотношении, мас.

Ниобий 0,5 1,5

Олово 0,9 1,5

Железо 0,3 0,6

Хром 0,005 0,2

Углерод 0,005 0,04

Кислород 0,05 0,15

Кремний 0,005 0,15

Цирконий Остальное

причем структура материала представляет собой металлическую матрицу, упрочненную оловосодержащими и железосодержащими интерметаллидами с объемным содержанием суммы интерметаллидов

$\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Nb})_2 + \text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Nb}) + (\text{Zr}, \text{Nb})_3 \text{Fe}$

не менее 60% от общего содержания железосодержащих интерметаллидов при расстоянии между ними $(0,30 \pm 0,09) \text{ мкм}$.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

4

RU 2032759 C1

RU 2032759 C1

Таблица 1

Обра- зец	Состав материала							Доля частиц Zr (Fe, Nb) ₂ ; Zr (Fe, Cr, Nb); (Zr, Nb) ₃ Fe в общем объеме железосодержащих интерметаллидов, объемн., %
	Легирующий компонент, мас. %							
	ниобий <i>Nb</i>	олово <i>Sn</i>	железо <i>Fe</i>	хром <i>Cr</i>	угле- род <i>C</i>	кисло- род <i>O</i>	крем- ний <i>Si</i>	
<u>1</u>	0,5	0,9	0,6	0,005	0,005	0,05	0,005	60
2	1,5	1,5	0,3	0,2	0,04	0,15	0,15	80
3	1	1,2	0,4	0,05	0,01	0,01	0,1	80
4	0,4	0,7	0,2	—	0,005	0,05	0,03	45
5	2	2	0,8	0,3	0,05	0,15	0,15	50
прото- тип	1	1	0,1	в примесных количествах				не оговорено
аналог	1	1,2	0,4	—	0,005	0,05	0,02	40

Таблица 2

Образец	Привес в воде автоклава при температуре 350°C, давлении 168 атм, за 3000 ч мг/дм ²	Наличие крупных частиц фазы ZrFe ₃ после облучения до флюенса $5,4 \cdot 10^{26}$ см ⁻² (E ≥ 0,1 МэВ)	Деформация радиационного роста при флюенсе $5,4 \cdot 10^{26}$ см ⁻² (E ≥ 0,1 МэВ), %
1	57	отсутствуют	0,35
2	50	— " —	0,30
3	55	— " —	0,25
4	70	— " —	0,65
5	80	есть	0,75
прототип	75	—	0,6
аналог	60	есть	0,5